

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-041702

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/08

C09D 5/00

(21)Application number : 05-204522

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD  
SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

(72)Inventor : SHIOZAKI ISAO  
ONO HAJIME  
KURODA KIYOSHI  
KACHI ISAMU  
SAKURABA TOSHIHIKO  
TOMIJIMA KAZUNORI  
TACHIBANA YOSHINOBU  
TSUKIYAMA FUMITOSHI

### (54) WATER-BASE RUSTPROOF RESIN COATING COMPOSITION APPLICABLE TO OILY SURFACE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a coating compsn. improved in applicability and adhesion to the oily surface of a metal substrate and in water resistance by compounding a water-base copolymer resin emulsion, a rustproof pigment, a hydrophilic org. solvent, a thickener, a dispersant, a wetting agent, and an antifoaming agent.

**CONSTITUTION:** The coating compsn. of a complete recycle type having a nonvolatile content of 20-60wt.% and a pigment vol. concn. (PVC) of 10-50% comprises 10-40wt.% (based on the resin) water-base copolymer resin emulsion selected from the group consisting of a styrene-(meth)acrylic ester-unsatd. carboxylic acid copolymer resin emulsion, an ethylene-vinylcarboxylate copolymer resin emulsion, etc., 0.5-30wt.% at least one rustproof pigment selected from the group consisting of phosphate-, molybdate-, metaborate-, carbonate-, oxide-, and ferrite-based inorg. rustproof pigments and org. rustproof pigments, 0.5-20wt.% hydrophilic org. solvent, 0.1-3wt.% thickener, 0.1-3wt.% dispersant, 0.1-2wt.% wetting agent, and 0.05-2wt.% antifoaming agent.

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a coating composition, make a drainage system copolymerization resin emulsion into

a pitch, and 10 to 40 % of the weight, At least a kind of rust preventive pigment chosen from an inorganic system rust preventive pigment and an organic system rust preventive pigment of a phosphate system, a molybdate system, a metaboric acid salt system, a carbonate system, oxide stock, and a ferrite series 0.5 to 30 % of the weight, A thickener 0.5 to 20% of the weight for a hydrophilic organic solvent 0.1 to 3 % of the weight, A full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent which contains a dispersing agent 0.1 to 3% of the weight, and contains a defoaming agent for a wetting agent 0.05 to 2% of the weight 0.1 to 2% of the weight, and is characterized by being 20 to 60% of nonvolatile matter concentration, and 10 to 50% of pigment volume concentration (PVC).

[Claim 2]A drainage system copolymerization resin emulsion Styrene / (meta) acrylic ester / unsaturated-carboxylic-acid copolymerization resin emulsion, Ethylene / carboxylic acid vinyl ester copolymerization resin emulsion, acrylic ester (meta) / unsaturated-carboxylic-acid copolymerization resin emulsion, The full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent according to claim 1 which is at least a kind of drainage system copolymerization resin emulsion chosen from ethylene / carboxylic acid vinyl ester / (meta) acrylic ester copolymerization resin emulsion, and styrene / butadiene copolymerization resin emulsion.

[Claim 3]The full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent according to claim 1 whose hydrophilic organic solvent is propylene glycol or its derivatives.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention The metal inside-and-outside wearing material of a building, metallic furniture, the body chassis of a car, A metal structure, a casting and the iron cores further covered with various gas concretes, such as concrete and ALC, such as an engine peripheral part and a can, Russ, etc., It faces direct-applying or painting by dipping or other paint means, especially before a degreasing treatment process, in a metal surface, and is related with a full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent very useful as a drainage system rust-proofer for painting these various metal surfaces.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since slushing oil was applied to the surface of metal when usually painting a paint to a surface of metal, it was next to impossible to have given a paint without a certain treatment on it directly. It was in a state which says at least that there is no fuel-level paintwork, crawl with the oil of a surface of metal, there is also no wettability, and coating nonuniformity arises, and also a drainage system paint (emulsion coating) does not have adhesion with metal, either. Therefore, it had become a special province of some solvent system paints which blended the drugs which have special oil absorption power conventionally.

[0003]Cost will start recovery etc. of the paint loss by the paint mist which disperses in spray painting etc., or paint mist. Since a lot of paint mist which does not adhere to an adherend will distribute and dissolve in booth underwater if atomized type paint methods, such as a spray and electrostatic coating, will be used even if this is an eco-friendly drainage system paint, At the time of wastewater, water and paint mist sludge must be separated and processed with coagulation sedimentation recycle. The processings, such as a coagulation sedimentation agent at the time of the equipment for it and running and also discarding treatment of the sludge which contained water so much, take a huge amount of expenses at it. so — using up all paints at the time of paint, or recycling \*\*\*\*\* — etc. — the dip coating method (dipping) used as the perfect recycle which does not take out any waste outside by a method is effective. Although this method is effective in paint of the thing of simple shape, such as a stick and a sheet, adhesion of a coat becomes uneven by a part at a complicated shape thing like a lath net, and the performance of a coat and appearance deteriorate dramatically.

[0004]For example, a film is stretched in meshes of a net, or a paint ball and this Tamari part cause a blistering phenomenon to the intersection of wire at the time of stoving, and the rust prevention of that portion deteriorates extremely. Since the upper part produces the thickness heterogeneous phenomena that it is thin and the lower part is thick, in the upper part and the lower part, rust prevention performance becomes uneven.

[0005]Although the smooth substitution from a solvent system paint to [ from the place which has many problems, such as aggravation of the work environment of a solvent, further ] the danger of the fire by the high solvent of the environmental pollution by vaporization, inflammability, and ignitionability and a drainage system paint is just going to be required of the atmosphere of a solvent, a solvent system paint, The demand in the paints in which spreading to the surface of metal or oil paint spreading metal surface where the oil did not dissolve the drainage system paint in essence, but slushing oil was applied is directly possible was far from realization impossible.

[0006]When using a drainage system paint conventionally, the metal base to which slushing oil adhered first is degreased by an alkaline aqueous solution, Hot water washing was carried out, and then rinsing and surface control were performed, and also it rinsed, and it had to pass through the work which requires the immense labor and expense of acquiring the conditions which can be painted for the first time, after passing through various kinds of processes of repeating rinsing further through a conversion treatment process. Immense expense is demanded in order to discard safely degreasing liquid, such as a neutralizer for the waste oil, sludge, and processing which carry out a byproduction from processing of spent caustic solution, a waste water washings, etc., and also them, and chemical conversion liquid moreover.

[0007]Since it is above, the metal base as it is to which oil, such as slushing oil without said degreasing process, a conversion treatment process, the waste paint accompanying it, and a waste oil problem, adhered is expected the appearance of the rust prevention drainage system plastic paint constituent of the fuel-level paintwork which what down stream processing can also \*\*\*\*\* direct paint.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Even if this invention can be directly painted on the metal base surface of complicated shape to which oil, such as slushing oil, adhered and it is a thing like a complicated shape coated object (for example, lath net), A paint excessive when carrying out dipping paint in large quantities by once promptly Flow omission, And there are not dripping, Tamari, and HAJIKI, an edge cover is good, and is excellent in rust prevention, the paintwork on the surface of a metal base, and adhesion, and it aims at developing a fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent very useful as a waterproof good safety pollution-free type drainage system anticorrosion paint.

[0009]

[Means for Solving the Problem]This invention a drainage system copolymerization resin emulsion in a coating composition (as a pitch) 10 to 40 % of the weight, At least a kind of rust preventive pigment chosen from an inorganic system rust preventive pigment and an organic system rust preventive pigment of a phosphate system, a molybdate system, a metaboric acid

salt system, a carbonate system, oxide stock, and a ferrite series 0.5 to 30 % of the weight, A thickener 0.5 to 20% of the weight for a hydrophilic organic solvent 0.1 to 3 % of the weight, The above-mentioned purpose was attained by developing a fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent which contains a wetting agent for a dispersing agent 0.1 to 3% of the weight, and contains 0.05 to 2 % of the weight for a defoaming agent 0.1 to 2% of the weight, and is characterized by being 20 to 60% of nonvolatile matter concentration, and 10 to 50% of pigment volume concentration (PVC).

[0010]As a drainage system copolymerization resin emulsion used for this invention, Styrene / (meta) acrylic ester / unsaturated-carboxylic-acid copolymerization resin emulsion, Ethylene / carboxylic acid vinyl ester copolymerization resin emulsion, acrylic ester (meta) / unsaturated-carboxylic-acid copolymerization resin emulsion, Ethylene / carboxylic acid vinyl ester / (meta) acrylic ester copolymerization resin emulsion, styrene / butadiene copolymerization resin emulsion, etc. can be mentioned.

[0011](Meta) As acrylic ester, alkyl ester of the carbon numbers 1-12 of acrylic acid or methacrylic acid, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, acrylic acid propyl, Acrylic acid isopropyl, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Decyl acrylate, acrylic acid dodecyl, acrylic acid isobornyl, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, methacrylic acid isopropyl, butyl methacrylate, methacrylic acid isobutyl, lauryl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, isobornyl methacrylate, etc. can be mentioned. In addition to this, acrylic acid 2-hydroxyethyl, acrylic acid hydroxy isopropyl, methacrylic acid 2-hydroxyethyl, glycidyl (meta) acrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, etc. are contained.

[0012]As carboxylic acid vinyl ester, vinyl acetate, BASA tick acid vinyl, etc. can be mentioned.

[0013]As unsaturated carboxylic acid, unsaturated carboxylic acid of monovalence or bivalence is contained, and acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, etc. can be mentioned.

[0014]In addition to the above, acrylamide, alpha-methylolacrylamide, styrene, alpha-methylstyrene, acrylonitrile, a vinylidene chloride, ethylene, butadiene, etc. can be combined and used, when copolymerizable, each monomer and. Ethylene, styrene, and acrylonitrile are the most useful practical in these monomers.

[0015]As an example of representation of a drainage system copolymerization resin emulsion used for this invention, Ethylene / vinyl acetate / BASA tick acid vinyl copolymerization resin emulsion, and styrene / acrylonitrile / 2-ethylhexyl acrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid copolymerization resin emulsion are mentioned.

[0016]In this invention, when an emulsion of a homopolymer is used, there is a fault which is inferior to fuel-level paintwork and is inferior to adhesion or a water resisting property depending on a kind of polymer. For example, when a vinyl acetate polymer emulsion is used, it is inferior to fuel-level paintwork or a water resisting property, and is not desirable as fuel-level rust prevention.

[0017]As a rust preventive pigment, there is a rust prevention effect with a thin film in emulsion coating, Paints, such as phosphate system Zn with few waste treatment measure top problems in which no environmental pollution is, aluminum, and Ca, Paints, such as paints, such as molybdate system Zn, aluminum, and Ca, and the metaboric acid salt systems Ba, Zn, and Ca, Paints, such as carbonate system Zn, oxide stock aluminum, Ca paints, an inorganic system rust preventive pigment of a ferrite series, an organic system rust preventive pigment (Zn-nitro compound), etc. are mentioned, and it can be used combining these one sort or them. Zinc phosphate, aluminium phosphate, and barium metaboric acid are the most important in these rust preventive pigments, and it is practical.

[0018]As an organic solvent of hydrophilic nature, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as ethylene glycol and propylene glycol, ethylene glycol monoalkyl ether, Diethylene-glycol monoalkyl ether, propylene glycol monoalkyl ether, Hydrophilic solvents, such as glycol derivatives, such as dipropylene glycol monoalkyl ether, ether like dioxane, ketone like acetone, and other n-methyl pyrrolidone, are mentioned. In these solvents, propylene glycol and propylene glycol derivatives do not have an occupational-safety-and-health top problem that there is little toxicity, they are efficiently excellent, and practical in.

[0019]As a thickener, a fibrin derivative, for example, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, a polyacrylic acid system, a polyether system, etc. are mentioned, and from a point of edge cover nature, a fibrin derivative is important and practical.

[0020]As a dispersing agent (surface-active agent) with foam inhibition nature, Polycarboxylic acid salt, a sulfonate, sulfuric ester salt, and phosphate are mentioned, it is non-silicone series acrylic GOMA [acrylic oligomer as a wetting agent, and they are acrylic acid (meta) or (meta) acrylic acid, and an acrylic ester copolymer (meta). ], a polycarboxylate system, etc. are mentioned and especially a non-silicone series surface-active agent is preferred. A paint with foam inhibition nature is obtained with combination of these and a defoaming agent.

[0021]An emulsion system, an alkyl-modified-polysiloxane system, a fluorine system, etc. which consist of copolymer of a methyl (alpha-aminopropyl) siloxane and dimethylsiloxane as a defoaming agent are mentioned, and from a defoaming effect and a point of HAJIKI and flowing-down nature, an organic modified polysiloxane system is important and practical.

[0022]Being connected with work viscosity, in order to secure fixed film thickness and to obtain a good coat of rust prevention, it is important for nonvolatile matter concentration to adjust nonvolatile matter concentration to 20 to 60%, and it is practical.

[0023]Pigment volume concentration (PVC) is important and those of adjusting PVC to 10 to 50% is more practical than smeariness of film formability, adhesion to a substrate, rust prevention, and a paint film surface.

[0024]Loadings of a drainage system copolymerization resin emulsion in a fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent of this invention are 10 to 40 % of the weight as a pitch, and are 15 to 35 % of the weight preferably. When less than 10 % of the weight, it is lacking in an adhesive property to a coated object, and when more than 40 % of the weight, problems, such as blocking nature, arise.

[0025]Loadings of a rust preventive pigment are 0.5 to 30 % of the weight, and are 0.5 to 20 % of the weight preferably. When less than 0.5 % of the weight, rust prevention is insufficient, and when more than 30 % of the weight, a problem arises in storage stability as a paint, etc. Rust preventive pigments are various kinds of metal salt, and since the stability of an emulsion is affected, about the selection and presentation, cautions are required.

[0026]The amount of hydrophilic organic solvent used is 0.5 to 20 % of the weight. When inflammability and ignitionability are more preferably taken into consideration, what blended alcohol or propylene glycol ether more than C<sub>3</sub> two to 15% of the weight is good. When there are few loadings than 0.5 % of the weight, compatibility as a paint to a fuel level is inferior, and a defect of HAJIKI and poor adhesion is produced. When more than 20 % of the weight, it is inferior to stability, and a problem of a top corresponding to environment arises.

[0027]As for the amount of thickener used, 0.1 to 3 % of the weight is desirable, and it is 0.15 to 2 % of the weight more preferably. When less than 0.1 % of the weight, viscosity is low, HAJIKI occurs on a fuel level, and a uniform film is not obtained. When more than 3 % of the weight, viscosity is high and inferior to dipping workability.

[0028]As for the amount of dispersing agent used, 0.1 to 3 % of the weight is desirable, and it is 0.5 to 1 % of the weight more preferably. When less than 0.1 % of the weight, pigment dispersibility is insufficient, and since it is inferior to foam inhibition nature when more than 3 % of the weight, a coat insufficient [ flowing-down nature ] and precise is not made, but it is inferior also to rust prevention.

[0029]The amount of wetting agent used is 0.3 to 1 % of the weight more preferably 0.1 to 2% of the weight. When less than 0.1 % of the weight, wettability is bad, and when more than 2 % of the weight, a water resisting property falls.

[0030]As for the amount of defoaming agent used, 0.05 to 2 % of the weight is desirable, and it is 0.1 to 1 % of the weight more preferably. Since it is inferior to foam inhibition nature when less than 0.05 % of the weight, flowing-down nature is insufficient, and when more than 2 % of the weight, HAJIKI occurs, and a precise coat is not made but it is inferior also to rust prevention.

[0031]20 to 60% of nonvolatile matter concentration is desirable, and is 40 to 50% more preferably. When lower than 20%, there are few amounts of application, especially edge covers run short, and it is inferior to rust prevention. When higher than 60%, paint viscosity is high and

inferior to dipping workability.

[0032] 10 to 50% of pigment volume concentration is desirable, and is 20 to 35% more preferably. When lower than 10%, a coat has adhesiveness, and it is not practical. When higher than 50%, the compactness of a coat runs short and rust prevention is inferior.

[0033] A paint which is the full recycling type which an antiseptic commonly used in a person skilled in the art if needed is used suitably at, is excellent in safety, and does not have a public nuisance in a full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent of this invention, and combines fuel-level paintwork and rust prevention is obtained.

[0034]

[Function] This invention relates to the full recycling molding lubricant side rust prevention drainage system plastic paint constituent which consists of a drainage system copolymerization resin emulsion, a rust preventive pigment, a hydrophilic organic solvent, a thickener, a dispersing agent, a wetting agent, and a defoaming agent.

It is possible to apply to the metal surface where slushing oil etc. are applied though it is a drainage system paint directly, After immersion raising especially accompanying dipping paint, a paint more nearly excessive than a complicated shape coated object does not have flow omission and foaming promptly, and the coat in which rust prevention, adhesion, and a water resisting property were excellent with moreover securing edge cover nature can be formed.

[0035] The operation to the fuel-level paintwork of these ingredients lowers the surface tension of coating liquid by use of a hydrophilic organic solvent, Improve compatibility with the oil of a surface of metal, and it helps to form a precise coat in the coated object surface after desiccation, By improving foam inhibition nature, and the kind of thickener and adjustment of nonvolatile matter concentration raising the amount of application, and adjusting to the proper pigment-volume-concentration range by having chosen the combination of each suitable loadings of a defoaming agent, and a dispersing agent and a wetting agent, The safe and pollution-free paint which could paint to the fuel level even if adhesion was good and also was drainage system emulsion plastic paint as a result of rusting control of a rust preventive pigment, and was excellent in rust prevention is obtained.

[0036]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained still in detail. In the example and the comparative example, the drainage system copolymerization resin emulsion, the rust preventive pigment (paste), the additive agent, etc. used what is shown below.

[0037] Drainage system copolymerization resin emulsion A(emulsion A): AP-6720 [Showa High Polymer Co., Ltd.; A styrene / acrylonitrile / 2-ethylhexyl acrylate / glycidyl methacrylate / methacrylic acid = 63/6/24/4/3 (weight ratio) copolymerization resin emulsion, Solid content 45%]

[0038] drainage system copolymerization resin emulsion B(emulsion B): EVAP-550 [--- Showa High Polymer Co., Ltd.; --- ethylene / vinyl acetate / BASA tick acid vinyl = 10/80 / 10 (weight ratio) copolymerization resin emulsion, and 55% of solid content]

[0039] drainage system copolymerization resin emulsion C(emulsion C): polysol PS-3HA [--- Showa High Polymer Co., Ltd.; --- vinyl acetate polymer emulsion and 50% of solid content]

[0040] Thickener (A): Natrosol 250HR [Hercules and hydroxyethyl cellulose]

Thickener (B): Natrosol 250LR [Hercules and hydroxyethyl cellulose]

[0041] PH adjuster: Ammonia solution [0042] Dispersing agent (A): OROTAN 731SD [Ioam ANTOHASU and polycarboxylic acid type surface-active agent]

[0043] Dispersing agent (B): Noy gene EA-120 [Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. and polyoxyethylene nonylphenyl ether]

[0044] Wetting agent; poly flow WS [is Glory Fatty chemistry Industry and non-silicone series acrylic oligomer].

[0045] Rust preventive pigment: K-white 84S [TAYCA CORP. and Tripoli aluminium phosphate]

[0046] Color pigment: Red ocher EP-20 [Japanese Rouge Industry]

Extender: Pfizer talc 10-52 [Pfizer MSP, Inc.]

All of a part and % are a weight reference below.

[0047](Preparation of a paints paste) After adding a raw material in this order by the blending ratio shown in the mixing vessel which provided the DISUPA type stirrer in Table 1, at 2,000 rpm, it agitated for 60 minutes and prepared.

[0048]

[Table 1]

顔料ペースト配合

	顔料ペースト				
	A	B	C	D	E
水	11.2	23.2	11.2	23.1	10.6
シックナー (A)	0	0.2	0	0	0
シックナー (B)	0.2	0	0.2	0.2	0.2
pH調整剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散剤 (A)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
分散剤 (B)	0	0	0	0	1.0
湿潤剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0
防錆顔料	11.6	11.6	0	45	11.6
着色顔料	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
体質顔料	6.4	6.4	18.0	0	6.4
合 計	34 部	46 部	34 部	72.9部	34 部

[0049](Example 1), agitating in the mixing vessel which formed the emulsion A for 61 copies and provided the DISUPA type stirrer for the paints paste A34 copy. It mixed further for 15 minutes at 1,500 rpm after adding five copies of propylene glycol n-butyl ether as a solvent, and the fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent was obtained.

[0050](Example 2) By the same operation as Example 1, the fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent was obtained except having increased the quantity of the amount of defoaming agents to 0.5 copy.

[0051](Example 3) The paints paste B was replaced with 46 copies and emulsion A61 copy instead of the paints paste A, and the fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except using emulsion B61 copy.

[0052](Example 4) The fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except having used 46 copies of paints pastes B instead of the paints paste A.

[0053](Example 5) The fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except having used 37.5 copies and 3.5 copies of propylene glycol n-butyl ether for the emulsion A.

[0054](Comparative example 1) The fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having replaced with the emulsion A and having used 61 copies of emulsions C.

[0055](Comparative example 2) The fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having used 11 copies and 68 copies of paints pastes A for the emulsion A.

[0056](Comparative example 3) The fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having used 900 copies of emulsions A.

[0057](Comparative example 4) It replaced with the paints paste A and the fuel-level rust

prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having used 34 copies of paints pastes C.

[0058](Comparative example 5) It replaced with the paints paste A and the fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having used 72.9 copies of paints pastes D.

[0059](Comparative example 6) The fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except not having used the propylene glycol n-butyl ether currently used as a solvent.

[0060](Comparative example 7) The fuel-level rust prevention drainage system resin composition was obtained by the same operation as Example 1 except having used 40 copies of amount of the propylene glycol n-butyl ether used currently used as a solvent.

[0061](Comparative example 8) Instead of the paints paste A, the drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except having used 34 copies of paints pastes E.

[0062](Comparative example 9) The drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except having made the non-volatilization residue of the paint 19%.

[0063](Comparative example 10) The drainage system plastic paint constituent was obtained by the same operation as Example 1 except having made the amount of defoaming agents 0.01%.

[0064]

[Table 2]

油面防錆性水系樹脂塗料組成物配合

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
顔料ペーストA	34	34	0	0	34
顔料ペーストB	0	0	46	46	0
エマルジョンA	61	61	0	61	37.5
エマルジョンB	0	0	61	0	0
プロピレングリコール n-ブチルエーテル	5	5	5	5	3.5
アデカネートB-1 016 (消泡剤)	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
合計 重量部	100.3	100.5	112.3	112.3	75.3
不揮発分濃度(NV) %	49	49	49.3	43.6	51
顔料体積濃度(PVC)%	25	25	22	25	35

[0065]

[Table 3]



## 比較例塗料配合

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
顔料ベースト A	34	68	34	0	0	34	34
顔料ベースト C	0	0	0	34	0	0	0
顔料ベースト D	0	0	0	0	72.9	0	0
エマルジョン A	0	11	900	61	61	61	61
エマルジョン C	61	0	0	0	0	0	0
プロピレングリコール	5	5	5	5	5	0	40
ブチルエーテル							
アデカネート B-1016 (消泡剤)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合 計	100.3	84.3	939.3	100.3	139.2	95.3	135.3
不揮発分濃度 (NV) %	52	57.6	45.4	49	54.5	49.2	36.3
顔料体積濃度 (PVC) %	23	78.4	2.2	25	42.9	25	25

[0066]

[Table 4]

## 比較例塗料配合

	比較例 8	比較例 9	比較例10
顔料ペーストA	0	34	34
顔料ペーストE	34	0	0
エマルジョンA	61	61	61
プロピレングリコールn-ブチルエーテル	5	5	5
アデカネートB-1016 (消泡剤)	0.3	0.3	0.01
水	0	158.7	0
合計 重量部	100.3	259	100.01
不揮発分濃度 (NV) %	49	19	49
顔料体積濃度 (PVC) %	25	25	25

[0067]Dipping of the lath net (it is processed from a cold rolled steel plate) to which slushing oil adhered the various paints obtained by the above was carried out, it was neglected for 2 minutes at 20 \*\*, the liquid piece was performed, and 80 \*\* and the after-desiccation several-kinds test for 10 minutes were done.

[0068]Into the immersion tub of the paint which adjusted viscosity to 18 seconds (Ford cup No.4), paintwork dipped the lath net to which slushing oil adhered, and evaluated \*\*\*\* in a lath net, HAJIKI, Tamari of a confounding point, and edge cover nature.

[0069]The width of corrosion generated after the salt fog sex test according to JISK-5400 estimated rust prevention.

[0070]The water resisting property was immersed in 20 \*\* water for 48 hours, and evaluated the generation state of blistering. A result is shown in Table 5.

[0071]

[Table 5]

試験項目	実施例					比較例									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
防錆油塗布 鋼板への 塗装性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	G	△	G	x	○	x
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	x	—	△	△	△
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	—	x	○	△
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	x	—	△	x	△
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	△	△	△
防錆油塗布鋼板への付着性 (基盤目試験)	○	○	○	○	○	○	x	○	○	—	○	—	△	○	△
防錆性 (耐塩水噴霧試験48時間 防錆油塗布鋼板)	○	○	○	○	○	○	x	x	x	—	x	—	△	x	△
防錆性 (耐塩水噴霧試験48時間 脱脂後の鋼板)	○	○	○	○	○	○	x	○	x	—	○	—	○	△	○
耐水性 (48時間水浸漬 防錆油塗布鋼板)	○	○	○	○	○	○	x	x	x	—	x	—	x	x	x
耐水性 (48時間水浸漬 脱脂後の鋼板)	○	○	○	○	○	○	x	○	○	—	○	—	△	△	△

G : 塗料ゲル化

[0072]Valuation-basis paintwork Film tension in a lath net Fitness . O -O-\*\*-x Defect HAJIKI \*\* Tamari . \*\* edge cover \*\* cross cut test O100/100. O whole or less 80-99/100 \*\*50 - 80 / 100x50, and neutral salt spray test 48 hour O width-of-corrosion 1mm O width-of-corrosion [ of less than 3 mm ]-proof [ 100 ] \*\* width-of-corrosion [ of not less than 3 mm ] x surface rust water resisting property O -- blistering-less O -- the whole blistering small \*\* blistering partial x blistering surface[0073]

[Effect of the Invention]Dipping paint is possible for this invention for not carrying out degreasing treatment etc. to the surface of metal where slushing oil, rolling oil, etc. are applied, Even if it was a complicated-shaped coated object, the excessive paint succeeded in development of flow omission and the drainage system plastic paint for dipping paint with which there moreover are not dripping, Tamari, and HAJIKI, it is good, and it excels in adhesion and a water resisting property, and an edge cover has the rust prevention which can be painted directly promptly.

[0074]For this reason, the cost cut of processing of reduction of the man day accompanying

degreasing treatment and chemical conversion, spent caustic solution, a waste water washings, etc., the processing of waste oil, sludge, etc. which carries out a byproduction, alkali, a neutralizer, etc. was attained.

[0075] Since this invention is drainage system plastic paint, it is a safe fuel-level rust prevention drainage system plastic paint constituent which compares with a solvent system paint, and does not have aggravation of the work environment by solvent vaporization, and worries about air pollution, nor have inflammability and ignitionability.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41702

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/08	P Q E			
5/00	P P T			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-204522	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月27日	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
		(72) 発明者	塩崎 功男 神奈川県厚木市毛利台2-11-7
		(72) 発明者	小野 肇 神奈川県相模原市東渕野辺5-11-25
		(72) 発明者	黒田 潔 神奈川県横浜市緑区青葉台1-6-9
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油面防錆性水系樹脂塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 油類の付着した複雑形状の金属基材表面に直接塗装が可能であり、ディッピング塗装するときは余分の塗料は速やかに流れ落ち、タマリ、ハジキがなく、エッジカバーが良く、かつ防錆性に優れ、耐水性の良好な水系塗料組成物。

【構成】 水系共重合樹脂エマルジョンを樹脂分として10～40重量%、無機系防錆顔料または有機系防錆顔料を0.5～30重量%、親水性有機溶剤を0.5～20重量%、増粘剤を0.1～3重量%、分散剤を0.1～3重量%、湿潤剤を0.1～2重量%、消泡剤を0.05～2重量%含み、かつ不揮発分濃度20～60重量%、顔料体積濃度10～50%である完全リサイクル型塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塗料組成物中に、水系共重合樹脂エマルジョンを樹脂分として 10～40 重量%、リン酸塩系、モリブデン酸塩系、メタホウ酸塩系、炭酸塩系、酸化物系およびフェライト系の無機系防錆顔料および有機系防錆顔料から選ばれた少なくとも一種の防錆顔料を 0.5～30 重量%、親水性有機溶剤を 0.5～20 重量%、増粘剤を 0.1～3 重量%、分散剤を 0.1～3 重量%、湿潤剤を 0.1～2 重量%、消泡剤を 0.05～2 重量% 含み、かつ不揮発分濃度 20～60%、顔料体積濃度（PVC）10～50% であることを特徴とする完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物。

【請求項 2】 水系共重合樹脂エマルジョンが、スチレン／（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルジョン、エチレン／カルボン酸ビニルエステル共重合樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルジョン、エチレン／カルボン酸ビニルエステル／（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂エマルジョン、スチレン／ブタジエン共重合樹脂エマルジョンから選ばれた少なくとも一種の水系共重合樹脂エマルジョンである請求項 1 記載の完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物。

【請求項 3】 親水性有機溶剤がプロピレングリコールまたはその誘導体類である請求項 1 記載の完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は建物の金属製内外装用材料、金属製家具、自動車の車体シャーシ、エンジン周囲部および缶等金属構造物や鋳物、さらにはコンクリートや ALC 等の各種発泡コンクリートで被覆される鉄芯やラス等、特に脱脂処理工程前に金属面にディッピングまたはその他の塗装手段により直接塗布または塗装するに際し、これら各種金属面を塗装するための水系防錆剤として極めて有用な完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 普通金属表面に塗料を塗装する場合、金属表面には防錆油が塗布されているため、何らかの処置なしに直接その上に塗料を施すことは不可能に近かった。少なくとも水系塗料（エマルジョン塗料）は油面塗装性が全くなく、金属表面の油によりはじかれ、濡れ性もなく、塗りムラが生じ、更に金属との密着も全くないというような状態であった。従って、従来は特殊な油吸収能を有する薬剤を配合した一部の溶剤系塗料の独壇場となっていた。

【0003】 またスプレー塗装などにおいては飛散する塗料ミストによる塗料ロスあるいは塗料ミストの回収などにもコストがかかることになる。これはたとえ環境対応型水系塗料であってもスプレー、静電塗装などの霧化

型塗装方式を用いれば、被着物に付着しない多量の塗料ミストはブース水中に分散また溶解するので、排水時には凝集沈殿リサイクル方式によって水と塗料ミストスラッジを分離して処理しなければならない。それにはそのための設備とランニング時の凝集沈殿剤、更に水を多量に含んだスラッジの廃棄処理など、その処理に膨大な費用を要する。それゆえに塗装時には全部の塗料を使い切ったり、リサイクルしたりなどの方法により外部には一切廃棄物を出さない完全リサイクル方式となる浸漬塗装方式（ディッピング）が有効である。この方式は棒、シートなど単純な形状のものの塗装には有効であるが、ラス網のような複雑形状物には塗膜の付着が部位により不均一になり、塗膜の性能、外観が非常に劣化する。

【0004】 例えば、網目に膜を張ったり、針金の交差部には塗料がたまり、このタマリ部は加熱乾燥時、フクレ現象を起こし、その部分の防錆性が極端に劣化する。また上部と下部では上部が薄く下部が厚いという膜厚不均一現象を生ずるので、防錆性能が不均一となる。

【0005】 溶剤系塗料は溶剤の大気へ揮散による環境汚染、引火性、着火性の高い溶剤による火災の危険性、さらには溶剤の作業環境の悪化等、多くの問題点を有するところから溶剤系塗料から水系塗料へのスムーズな置換が要求されるところであるが、水系塗料は本質的に油とは相溶せず、防錆油が塗布された金属表面または油性塗料塗布金属面への直接塗布可能な塗料への要求は不可能または実現にはほど遠いものであった。

【0006】 従来水系塗料を使用する場合は、まず防錆油が付着した金属基材をアルカリ水溶液により脱脂し、湯洗いし、次に水洗、表面調整を行い、更に水洗し、化成処理工程を経て更に水洗を繰り返すといった各種の工程を経た後、初めて塗装可能な条件を得るという莫大な労力と費用に係る作業を経なければならなかった。その上、廃アルカリ水溶液、廃水洗液等の処理、更にそれらから副生する廃油、スラッジ、処理のための中和剤など脱脂液、化成処理液を安全に廃棄するために莫大な費用が要求されている。

【0007】 以上のようなことから前記脱脂工程、化成処理工程、それに伴う廃塗料、廃油問題の全くない防錆油などの油類が付着した金属基材そのままに何の処理工程も要さず直接塗装が可能な油面塗装性の防錆性水系樹脂塗料組成物の登場が望まれている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、防錆油などの油類が付着した複雑形状の金属基材表面に直接塗装が可能であり、複雑形状被塗物（例えばラス網）のごときのものであっても、一度で大量にディッピング塗装するときには余分な塗料が速やかに流れ落ち、しかもタレ、タマリ、ハジキがなく、エッジカバーがよく、かつ防錆性、金属基材表面への塗装性と付着性に優れ、耐水性の良好な安全無公害型水系防錆塗料として極めて有用な油

面防錆性水系樹脂塗料組成物を開発することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、塗料組成物中に水系共重合樹脂エマルジョン（樹脂分として）を10～40重量%、リン酸塩系、モリブデン酸塩系、メタホウ酸塩系、炭酸塩系、酸化物系およびフェライト系の無機系防錆顔料および有機系防錆顔料から選ばれた少なくとも一種の防錆顔料を0.5～30重量%、親水性有機溶剤を0.5～20重量%、増粘剤を0.1～3重量%、分散剤を0.1～3重量%、湿潤剤を0.1～2重量%、消泡剤を0.05～2重量%を含み、かつ不揮発分濃度20～60%、顔料体積濃度（PVC）10～50%であることを特徴とする油面防錆性水系樹脂塗料組成物を開発することにより上記の目的を達成した。

【0010】本発明に使用する水系共重合樹脂エマルジョンとしては、スチレン／（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルジョン、エチレン／カルボン酸ビニルエステル共重合樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル酸エステル／不飽和カルボン酸共重合樹脂エマルジョン、エチレン／カルボン酸ビニルエステル／（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂エマルジョン、スチレン／ブタジエン共重合樹脂エマルジョン等を挙げることができる。

【0011】（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素数1～12のアルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、イソボルニルメタアクリレート等を挙げることができる。またこのほかアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシイソプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなども含まれる。

【0012】カルボン酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、バーサティック酸ビニル等を挙げることができる。

【0013】不飽和カルボン酸としては一価または二価の不飽和カルボン酸が含まれ、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができる。

【0014】上記以外にアクリルアミド、 $\alpha$ -メチロールアクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、エチレン、ブタジエ

ン等、それぞれのモノマーと共重合可能な場合に組み合わせて使用できる。これらモノマーの中でエチレン、スチレンとアクリロニトリルが実用的にもっとも有用である。

【0015】本発明に使用する水系共重合樹脂エマルジョンの代表例としては、エチレン／酢酸ビニル／バーサティック酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、スチレン／アクリロニトリル／アクリル酸2-エチルヘキシル／グリシジルメタクリレート／メタクリル酸共重合樹脂エマルジョンが挙げられる。

【0016】本発明において、ホモポリマーのエマルジョンを使用した場合は、油面塗装性に劣り、ポリマーの種類によっては付着性や耐水性に劣る欠点がある。例えば酢酸ビニル重合体エマルジョンを使用した場合は、油面塗装性や耐水性に劣り、油面防錆性としては好ましくない。

【0017】防錆顔料としては、エマルジョン塗料において薄膜で防錆効果があり、環境汚染がなく、廃棄物処理対策上問題が少ないリン酸塩系Zn, Al, Ca等の顔料、モリブデン酸塩系Zn, Al, Ca等の顔料、メタホウ酸塩系Ba, Zn, Ca等の顔料、炭酸塩系Zn等の顔料、酸化物系Al, Ca顔料、フェライト系の無機系防錆顔料および有機系防錆顔料（Zn-ニトロ化合物）等が挙げられ、これらの1種またはそれらを組み合わせて使用することができる。これらの防錆顔料の中でリン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、メタホウ酸バリウムがもっとも重要で、実用的である。

【0018】親水性の有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のグリコール誘導体類、ジオキサンのようなエーテル類、アセトンのようなケトン類、その他n-メチルピロリドン等の親水性溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中で、プロピレングリコール、プロピレングリコール誘導体類は毒性が少なく労働安全衛生上問題がなく性能的にも優れ、実用的である。

【0019】増粘剤としては繊維素誘導体、例えばヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸系、ポリエーテル系等が挙げられ、繊維素誘導体はエッジカバー性の点から重要で、実用的である。

【0020】抑泡性のある分散剤（界面活性剤）としては、ポリカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩が挙げられ、湿潤剤としては非シリコン系アクリルゴマー〔アクリルオリゴマーであり、（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステル共重合体である。〕、ポリカルボン酸塩系などが挙げられ、特に非シリコン系界

面活性剤が好ましい。これらと消泡剤との組み合わせにより、抑泡性のある塗料が得られる。

【0021】消泡剤としてはメチル（ $\alpha$ -アミノプロピル）シロキサンとジメチルシロキサンの共重合体からなるエマルジョン系、アルキル変性ポリシロキサン系、フッ素系等が挙げられ、有機変性ポリシロキサン系が消泡効果とハジキ、流下性の点から重要で、実用的である。

【0022】不揮発分濃度は一定の塗膜厚を確保し、防錆性の良い塗膜を得るために作業粘度と関連しながら不揮発分濃度を20～60%に調整することが重要で、実用的である。

【0023】顔料体積濃度（PVC）は造膜性、基材への密着性、防錆性、塗膜表面のベタツキよりPVCを10～50%に調整することは重要で、実用的である。

【0024】本発明の油面防錆性水系樹脂塗料組成物における水系共重合樹脂エマルジョンの配合量は、樹脂分として10～40重量%であり、好ましくは15～35重量%である。10重量%より少ない場合は被塗物への接着性に乏しく、40重量%より多い場合はブロッキング性等の問題が生じる。

【0025】防錆顔料の配合量は0.5～30重量%であり、好ましくは0.5～20重量%である。0.5重量%より少ない場合は防錆性が不十分であり、30重量%より多い場合は塗料としての貯蔵安定性などに問題が生ずる。防錆顔料は各種の金属塩であり、エマルジョンの安定性に影響を与えるので、その選択と組成については注意が必要である。

【0026】親水性有機溶剤の使用量は0.5～20重量%である。より好ましくは引火性、着火性を考慮するとC<sub>3</sub>以上のアルコールまたはプロピレングリコールエーテルを2～15重量%配合したものが良い。配合量が0.5重量%より少ない場合は油面に対する塗料としての親和性が劣り、ハジキ、付着不良等の欠陥を生ずる。20重量%より多い場合は安定性に劣り、環境対応上の問題が生じる。

【0027】増粘剤の使用量は0.1～3重量%が望ましく、より好ましくは0.15～2重量%である。0.1重量%より少ない場合は粘度が低く、油面上でハジキが発生し、均一な膜が得られない。3重量%より多い場合は粘度が高く、ディッピング作業性に劣る。

【0028】分散剤の使用量は0.1～3重量%が望ましく、より好ましくは0.5～1重量%である。0.1重量%より少ない場合は顔料分散性が不十分で、3重量%より多い場合は抑泡性に劣るため流下性が不十分で、また緻密な塗膜ができず防錆性にも劣る。

【0029】湿潤剤の使用量は0.1～2重量%、より好ましくは0.3～1重量%である。0.1重量%より少ない場合は濡れ性が悪く、2重量%より多い場合は耐水性が低下する。

【0030】消泡剤の使用量は0.05～2重量%が望

ましく、より好ましくは0.1～1重量%である。0.05重量%より少ない場合は抑泡性に劣るため流下性が不十分で、2重量%より多い場合はハジキが発生し緻密な塗膜ができず防錆性にも劣る。

【0031】不揮発分濃度は20～60%が望ましく、より好ましくは40～50%である。20%よりも低いと塗着量が少なく、特にエッジカバーが不足し、防錆性に劣る。60%より高い場合は塗料粘度が高く、ディッピング作業性に劣る。

【0032】顔料体積濃度は10～50%が望ましく、より好ましくは20～35%である。10%よりも低い場合は塗膜に粘着性があり、実用的でない。50%より高い場合は、塗膜の緻密性が不足し、防錆性が劣る。

【0033】本発明の完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物には、必要に応じて当業者において慣用されている防腐剤が適宜使用され、安全性に優れ、公害のない、前記した完全リサイクル型であって油面塗装性と防錆性を兼ね備えた塗料が得られる。

【0034】

【作用】本発明は、水系共重合樹脂エマルジョン、防錆顔料、親水性有機溶剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤および消泡剤からなる完全リサイクル型油面防錆性水系樹脂塗料組成物に関するものであり、水系塗料でありながら防錆油等の塗布されている金属面に直接塗布することが可能であり、特にディッピング塗装に伴う浸漬引き上げ後に複雑形状被塗物より余分な塗料が速やかに流れ落ち、泡立ちがなく、しかもエッジカバー性を確保することと共に防錆性、密着性、耐水性が優れた塗膜を形成することができる。

【0035】これらの成分の油面塗装性への作用は、親水性有機溶剤の使用により塗液の表面張力を下げ、金属表面の油分との親和性を高め、乾燥後に緻密な塗膜を被塗物表面に形成することを助け、消泡剤と分散剤、湿潤剤のそれぞれの適切な配合量の組み合わせを選択したことにより抑泡性を高め、シクナーの種類と不揮発分濃度の調整により塗着量を高め、適正な顔料体積濃度範囲に調整することにより、密着性が良く、更に防錆顔料の発錆抑制の結果、水系エマルジョン樹脂塗料であっても油面に塗装が可能であり、また防錆性に優れた安全かつ無公害の塗料が得られるものである。

【0036】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例および比較例において、水系共重合樹脂エマルジョン、防錆顔料（ペースト）、添加剤等は次に示すものを使用した。

【0037】水系共重合樹脂エマルジョンA（エマルジョンA）：AP-6720〔昭和高分子（株）；スチレン／アクリロニトリル／アクリル酸2-エチルヘキシル／グリシジルメタクリレート／メタクリル酸＝63／6／24／4／3（重量比）共重合樹脂エマルジョン、固



形分 45%]

【0038】水系共重合樹脂エマルジョンB（エマルジョンB）：E V A P-550〔昭和高分子（株）；エチレン／酢酸ビニル／バーサティック酸ビニル＝10／80／10（重量比）共重合樹脂エマルジョン、固形分55%]

【0039】水系共重合樹脂エマルジョンC（エマルジョンC）：ポリゾールP S-3 H A〔昭和高分子（株）；酢酸ビニル重合体エマルジョン、固形分50%]

【0040】シクナー（A）；ナトロゾール250 H R〔ハーキュレス社、ヒドロキシエチルセルローズ〕シクナー（B）；ナトロゾール250 L R〔ハーキュレス社、ヒドロキシエチルセルローズ〕

【0041】p H調整剤：アンモニア水

【0042】分散剤（A）：オロタン731 S D〔ロームアントハース社、ポリカルボン酸型界面活性剤〕

【0043】分散剤（B）：ノイゲンE A-120〔第＊  
顔料ペースト配合

＊一工業製薬（株）、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル]

【0044】湿潤剤；ポリフローWS〔共栄油脂化学工業（株）、非シリコン系アクリルオリゴマー〕

【0045】防錆顔料：K-ホワイト84 S〔テイカ（株）、トリポリリン酸アルミニウム〕

【0046】着色顔料：ベンガラE P-20〔日本弁柄工業（株）〕

体質顔料：ファイザータルク10-52〔ファイザーM S P（株）〕

なお、以下において、部および%はすべて重量基準である。

【0047】（顔料ペーストの調製）ディスパー型かくはん機を設けた混合容器に表1に示した配合割合でこの順に原料を添加した後、2,000rpmで60分間攪拌して調製した。

【0048】

【表1】

	顔料ペースト				
	A	B	C	D	E
水	11.2	23.2	11.2	23.1	10.6
シクナー（A）	0	0.2	0	0	0
シクナー（B）	0.2	0	0.2	0.2	0.2
p H調整剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
分散剤（A）	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
分散剤（B）	0	0	0	0	1.0
湿潤剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0
防錆顔料	11.6	11.6	0	45	11.6
着色顔料	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
体質顔料	6.4	6.4	18.0	0	6.4
合 計	34 部	46 部	34 部	72.9部	34 部

【0049】（実施例1）エマルジョンAを61部、顔料ペーストA34部をディスパー型かくはん機を設けた混合容器中で攪拌しながら、溶剤としてプロピレングリ  
40 コールn-ブチルエーテル5部を添加後、1,500rpmで15分間更に混合し、油面防錆性水系樹脂塗料組成物を得た。

【0050】（実施例2）消泡剤量を0.5部に増量した以外は実施例1と同様の操作により、油面防錆性水系樹脂塗料組成物を得た。

【0051】（実施例3）顔料ペーストAの代りに顔料ペーストBを46部、エマルジョンA61部に代え、エマルジョンB61部を使用する以外は、実施例1と同様の操作により、油面防錆性水系樹脂塗料組成物を得た。  
50

【0052】（実施例4）顔料ペーストAの代りに顔料ペーストBを46部使用した以外は、実施例1と同様の操作により、油面防錆性水系樹脂塗料組成物を得た。

【0053】（実施例5）エマルジョンAを37.5部、プロピレングリコールn-ブチルエーテル3.5部を使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂塗料組成物を得た。

【0054】（比較例1）エマルジョンAに代えてエマルジョンCを61部使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0055】（比較例2）エマルジョンAを11部、顔料ペーストAを68部使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0056】（比較例3）エマルジョンAを900部使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0057】（比較例4）顔料ペーストAに代えて、顔料ペーストCを34部使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0058】（比較例5）顔料ペーストAに代えて、顔料ペーストDを72.9部使用した以外は、実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0059】（比較例6）溶剤として使用しているプロピレングリコールn-ブチルエーテルを使用しなかった以外は実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0060】（比較例7）溶剤として使用しているプロピレングリコールn-ブチルエーテルを使用しなかった以外は実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

\* ピレングリコールn-ブチルエーテルの使用量を40部使用した以外は実施例1と同様の操作により油面防錆性水系樹脂組成物を得た。

【0061】（比較例8）顔料ペーストAの代りに、顔料ペーストEを34部使用した以外は実施例1と同様の操作により水系樹脂塗料組成物を得た。

【0062】（比較例9）塗料の不揮発残分を19%にした以外は、実施例1と同様の操作により水系樹脂塗料組成物を得た。

【0063】（比較例10）消泡剤量を0.01%にした以外は、実施例1と同様の操作により水系樹脂塗料組成物を得た。

【0064】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
顔料ペーストA	34	34	0	0	34
顔料ペーストB	0	0	46	46	0
エマルジョンA	61	61	0	61	37.5
エマルジョンB	0	0	61	0	0
プロピレングリコールn-ブチルエーテル	5	5	5	5	3.5
アデカネートB-1016（消泡剤）	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
合計 重量部	100.3	100.5	112.3	112.3	75.3
不揮発分濃度(NV) %	49	49	49.3	43.6	51
顔料体積濃度(PVC) %	25	25	22	25	35

【0065】

【表3】

## 比較例塗料配合

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
顔料ベースト A	34	68	34	0	0	34	34
顔料ベースト C	0	0	0	34	0	0	0
顔料ベースト D	0	0	0	0	72.9	0	0
エマルジョン A	0	11	900	61	61	61	61
エマルジョン C	61	0	0	0	0	0	0
プロピレングリコール n-	5	5	5	5	5	0	40
ブチルエーテル							
アデカネート B-1016	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(消泡剤)							
合 計	100.3	84.3	939.3	100.3	139.2	95.3	135.3
不揮発分濃度 (NV) %	52	57.6	45.4	49	54.5	49.2	36.3
顔料体積濃度 (PVC) %	23	78.4	2.2	25	42.9	25	25

	比較例8	比較例9	比較例10
顔料ペーストA	0	34	34
顔料ペーストE	34	0	0
エマルジョンA	61	61	61
プロピレングリコールn-ブチルエーテル	5	5	5
アデカネートB-1016 (消泡剤)	0.3	0.3	0.01
水	0	158.7	0
合計 重量部	100.3	259	100.01
不揮発分濃度 (NV) %	49	19	49
顔料体積濃度 (PVC) %	25	25	25

【0067】上記により得られた各種塗料を、防錆油の付着したラス網（冷間圧延鋼板より加工）をディッピングし、20℃で2分間放置して液切れを行い、80℃、10分間乾燥後各種テストを行った。

【0068】塗装性は粘度を18秒（フォードカップNo. 4）に調整した塗料の浸漬槽中に、防錆油の付着したラス網をディップし、ラス網内の膜張、ハジキ、交絡

点のタマリ、エッジカバー性を評価した。

【0069】防錆性はJISK-5400に準じた塩水噴霧性試験後に発生する錆幅により評価した。

【0070】耐水性は20℃の水に48時間浸漬し、フクレの発生状況を評価した。結果を表5に示す。

【0071】

【表5】

G:塗料ゲル化

塗装性	ラス網内の膜張り	良好	◎—○—△—×	不良
	ハジキ		//	
	タマリ		//	
	エッジカバー		//	

耐水性 ◎フクレなし ○フクレわずか △フクレ部  
分的 ×フクレ全面

【発明の効果】本発明は、防錆油、圧延油等が塗布されている金属表面に、脱脂処理などをせずにディッピング塗装が可能であって、複雑な形状の被塗物であっても余分の塗料は速やかに流れ落ち、しかもタレ、タマリ、ハジキがなくエッジカバーが良く、付着性、耐水性に優れ、かつ直接塗装可能な防錆作用を有するディッピング

塗装用の水系樹脂塗料の開発に成功した。

【0074】このため脱脂処理および化成処理に伴う工数の削減、廃アルカリ水溶液、廃水洗液等の処理、副生する廃油、スラッジ等の処理、アルカリ、および中和剤などのコストダウンが可能となった。 \*

\* 【0075】更に本発明は水系樹脂塗料であるため、溶剤系塗料に比し、溶剤揮散による作業環境の悪化、大気汚染の心配もなく、更に引火性、着火性もない安全な油面防錆性水系樹脂塗料組成物である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 可知 勇  
神奈川県横浜市戸塚区上矢部町143-1-418  
(72)発明者 桜庭 寿彦  
大阪府豊中市新千里南町3丁目8番A5-303

(72)発明者 富島 和憲  
兵庫県龍野市龍野町日山16  
(72)発明者 橘 良信  
神奈川県横浜市戸塚区上倉田町1372-15  
(72)発明者 築山 文俊  
兵庫県姫路市梅ヶ谷町6-27